

Ludwik DOMKA *

MODYFIKOWANA KREDA NATURALNA ZE ZŁOŻA KORNICA JAKO NAPEŁNIACZ ELASTOMERÓW

Zbadano możliwość zastosowania kredy pochodzącej ze złoża kornickiego jako napełniacza kauczuku butadienowo-styrenowego. Wykonano podstawowe analizy chemiczne i fizykochemiczne tej kredy. W celu poprawienia czystości i parametrów fizykochemicznych, kredę rozszlamowywano w trójbębnowym szlamatorze z sitem i poddawano trójstopniowej klasyfikacji granulometrycznej. Kredy modyfikowano różnymi związkami proadhezyjnymi i wytypowano tytanian izostearoilu jako najsukteczniejszy modyfikator. Kreda modyfikowana tym tytanianem przyczynia się do uzyskania najwyższych wartości parametrów wytrzymałościowych wulkanizatorów gumowych.

1. WSTĘP

Kreda, w zależności od pochodzenia i rodzaju obróbki znajduje zastosowanie jako: napełniacz, nośnik, obciążacz, pigment, środek polarujący oraz neutralizujący. Stosowana jest w przemyśle gumowym, kablowym, tworzyw sztucznych, papierniczym, poligraficznym, spożywczym oraz w rolnictwie i budownictwie. Na terenie Polski bazą surowcową przemysłu kredowego są różne rodzaje minerałów węglanowych, różniące się zarówno genezą, jak i czasem powstawania. Największe złoża kredy występują we wschodniej części Polski – w województwie lubelskim w okolicy Chełmna, w woj. białostockim w okolicy Mielnika, w woj. białopodlaskim w rejonie Kornicy oraz w pasie południowym obejmującym woj. krakowskie (złoże Zabierzów) i woj. częstochowskie (złoże Działoszyn).

Znamy wiele sposobów otrzymywania kredy technicznej metodami mokrymi (Domka 1979). Oparte są one na wstępnym rozdrabnianiu kredy naturalnej i na szlamowaniu jej, w szlamatorach o dwóch stopniach lub w jednym szlamatorze, oraz na klasyfikacji, zagęszczaniu i odwodnieniu na prasach filtracyjnych lub filtrach próżniowych, a następnie wysuszeniu w suszarni tunelowej i rozpulchnieniu w młynach. Pomimo wprowadzenia różnych dodatkowych operacji, jakość otrzymanego produktu na ogół nie odpowiada wymogom stawianym przez odbiorców, ponieważ w procesie szlamowania ulegają rozdrobieniu również wszelkie zanieczyszczenia kredy, a wymiary jej cząstek bardzo często występują w dużych rozpiętościach, od ułamków mikrometra do kilkuset mikrometrów. Taki stan rzeczy ogranicza lub nawet eliminuje kredę z użycia jako napełniacza elastomerów.

* Zakład Chemii Metaloorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Grunwaldzka 7, 60-780 Poznań.

Poprawę parametrów fizykochemicznych kredy można osiągnąć przez zastosowanie metody (Pat. PRL 1990), w której surową kredę rozszlamowuje się w trójbębnowym szlamatorze z sitem, a następnie poddaje trójstopniowej klasyfikacji granulometrycznej w hydrocyklonach, na których oddziela się stanowiące odpad ziarna powyżej 20 μm .

Celem zrealizowania badań było wykorzystanie kredy ze złoża Kornica jako napełniacza kauczuku butadienowo-styrenowego. Otrzymywano jednak wulkanizaty gumowe o zbyt niskich parametrach wytrzymałościowych. Dlatego pojawiło się zagadnienie uaktywniania kredy na drodze jej powierzchniowej modyfikacji. W tym celu zastosowano związki proadhezyjne polepszające właściwości powierzchniowe kredy i zwiększające jej chemiczne powinowactwo do polimerów (Domka 1993).

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Materiały

Badano kredę ze złoża Kornica, znajdującego się w woj. białopodlaskim w gminie Kornica. Przygotowano ją przez szlamowanie (usunięcie cząstek o większych wymiarach) i klasyfikację. Do badań użyto kredy wysuszonej i przesianej przez sito 63 μm . Skład chemiczny używanej kredy był następujący: CaCO_3 – 93,60%; części nierozpuszczalne (NR) – 3,65%; Fe – 0,037%; Cu – 0,013%; Mn – 0,013 %; CaO – 0,112%; H_2O – 0,20%, a ciężar właściwy wynosił 2,68 g/cm^3 .

Do modyfikacji powierzchni kredy kornickiej użyto kwasów tłuszczowych i ich soli (stearynian wapnia i magnezu), kwasu sorbowego, związków powierzchniowo czynnych (chlorek tetrabutylamonowy, dodecylosiarczan sodu, glikol polioksyetylenowy) oraz tytanianu izostearoilu.

2. Realizacja procesu modyfikacji powierzchni

Do modyfikacji powierzchni kredy użyto od 0,5–3,0 cz. wag. związków proadhezyjnych na 100 cz. wag. kredy rozpuszczonych w odpowiednich rozpuszczalnikach. Kwasów tłuszczowych i ich sole nie rozpuszczające się w wodzie przeprowadzono do fazy wodnej przez sporządzenie emulsji w obecności ługu potasowego. Kwas stearynowy i stearyniany najpierw zwilżano alkoholem etylowym, następnie emulgowano w wodzie przez dodanie wodorotlenku potasu.

Związki powierzchniowo czynne, zarówno jonowe jak i niejonowe, przygotowywano przez rozpuszczanie w wodzie. Tytanian izostearoilu rozpuszczano natomiast w tetrachlorku węgla. Istotne znaczenie ma dobór ilości roztworu związku modyfikującego w stosunku do ilości kredy naturalnej. Przyjęto, że modyfikację prowadzi się wyłącznie przez powierzchniowe zwilżanie kredy do momentu uzyskania jednorodnej zwilżonej masy (Domka 1982, 1983). Modyfikacji poddaje się ok. 1500 g kredy. Na tę ilość kredy przygotowywano 300 cm^3 odpowiednich roztworów związków modyfikujących o żądanym stężeniu. Po modyfikacji kredę usuwano z mieszarki, po

czym odparowywano nadmiar rozpuszczalnika przez suszenie produktu w strumieniu gorącego powietrza w temperaturze 110 °C.

3. Ocena stopnia modyfikacji powierzchni kredy

Określone parametry fizykochemiczne mogą być miarą stopnia modyfikacji powierzchni napelniacza. W badaniach wzięto pod uwagę następujące parametry: ciężar nasypowy i usadowy, punkt spływania (Norma 1961), ciepło zwilżania powierzchni kredy wodą i benzenem (Zielenkiewicz 1966). W celu oceny skuteczności modyfikacji dokonano również analizy mikroskopowoelektronowej. Posłużono się metodą jednostopniowej repliki (Krysztafkiewicz 1981). Obserwacje prowadzono w mikroskopie elektronowym JEM-7A prod. japońskiej.

4. Zastosowanie kredy niemodyfikowanej i modyfikowanej jako napelniacza kauczuku butadienowo-styrenowego

Mieszanki gumowe sporządzano według następującego składu: kauczuk butadienowo-styrenowy Ker-1500, 100 cz. wag.; ZnO, 5 cz. wag.; kwas stearynowy, 1 cz. wag.; kreda, 100 cz. wag.; disiarczek merkaptobenzotiazolu, 1,5 cz. wag.; merkaptobenzotiazol, 0,5 cz. wag.; siarka, 2 cz. wag. Wulkanizowano je w prasie pod ciśnieniem 15 MPa, przez 10–60 min. Parametry wytrzymałościowe wulkanizatów badano według standardowych metod (Domka 1993).

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 1. przedstawiono parametry fizykochemiczne uszlachetnionej kredy kornickiej po modyfikacji w roztworach wodnych i niewodnych (w zależności od użytego związku proadhezyjnego) realizowanej w mieszarce po cyklu suszenia kredy w suszarce rozpryskowej. Wszystkie oznaczenia wykonywano po dodatkowym wysuszeniu próbek do wartości wilgotności poniżej 0,05% wody.

Gęstości nasypowe i usadowe kred przed i po modyfikacji są praktycznie jednako-
we, natomiast, jak wynika z tabeli 1, istotny wpływ na wartość punktu spływania ma modyfikacja, która raz jest większa, raz mniejsza, w zależności od rodzaju użytego czynnika modyfikującego i jego ilości. Hydrofobowość kredy jest ściśle związana z wartością punktu spływania i wzrasta, jeżeli do modyfikacji powierzchni kredy użyje się kwasu stearynowego, stearynianu magnezu, chlorku tetrabutylamoniowego i tytanianu izostearoilu. Zmierzone wielkości punktu spływania w tych przypadkach wyraźnie wzrastają (np. przy użyciu 2 cz. wagowych tytanianu KRTTS o 150%) w porównaniu z punktem spływania kredy niemodyfikowanej. Modyfikacja za pomocą kwasu sorbowego, glikolu polioksyetylenowego oraz dodecylosulfonianu sodu powoduje natomiast obniżenie wartości punktu spływania. Aby ocenić wydajność powierzchniowej modyfikacji uszlachetnionej kredy kornickiej za pomocą całej gamy związków proadhezyjnych, dokonano również pomiaru ciepła zwilżania powierzchni kredy wodą i

benzenem. Ciecze zwilżające do badania ciepła zwilżania dobrano tak, aby można określić powinowactwo kredy do wody (hydrofilność powierzchni) oraz do benzenu (hydrofobowość powierzchni).

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne kredy kornickiej po modyfikacji różnymi związkami proadhezyjnymi
Physicochemical properties of Kornica chalk modified with different proadhesives agents

Rodzaj kredy	Ilość w/w	Gęstość nasypowa g/dm ³	Gęstość usadowa g/dm ³	Punkt spływania cm ³ /10 g	Hydrofobowość min
Niemodyfikowana	–	640	1240	5,7	30
Modyfikowana kwasem stearynowym	1	640	1250	7,0	>20
	2	620	1240	8,8	>20
	3	650	1280	9,3	>20
Kwasem sorbowym	1	630	1270	4,9	10
	2	620	1260	4,5	10
Polioksyetylenoglikolem PG-4000	1	650	1260	4,8	20
	2	650	1270	5,2	20
Dodecylosulfonianem sodu	1	680	1280	4,1	10
	2	680	1290	3,8	10
Chlorkiem tetrabutylamoniumowym	1	660	1280	7,2	>20
	2	690	1280	9,1	>20
Stearynianem magnezu	1	650	1260	10,0	>20
	2	640	1260	12,2	>20
Merkaptosilanem A-189	1	660	1240	6,0	30
	2	650	1280	6,2	30
	3	660	1260	6,4	30
KR TTS	0,5	640	1240	8,5	>20
	1	650	1250	11,4	>20
	2	650	1270	13,9	>20
	3	650	1280	14,8	>20

Wyliczono również tak zwany stopień hydrofobizacji powierzchni kredy N ze wzoru:

$$N = \frac{(H_i^B)_m - (H_i^B)_n}{(H_i^B)_m} \cdot 100\%$$

gdzie:

$(H_i^B)_m$ – ciepło zwilżania benzenem powierzchni kredy modyfikowanej,

$(H_i^B)_n$ – ciepło zwilżania benzenem powierzchni kredy niemodyfikowanej.

Ponadto obliczono względne ciepła zwilżania powierzchni kredy zarówno wodą, jak i benzenem. Ciepła te obliczono w odniesieniu do powierzchni właściwej kredy. Z pewnym uproszczeniem przyjęto stałą wartość powierzchni właściwej kredy niemodyfikowanej (10,5 m²/g) i modyfikowanej. Ze względu na uciążliwość pomiarów powierzchni właściwej oznaczono ją dla kilku prób i stwierdzono, że praktycznie modyfikacja w sposób istotny nie wpływa na wartość powierzchni właściwej.

Wyniki pomiarów ciepła zwilżania i obliczeń wartości właściwych ciepł zwilżania oraz stopnia hydrofobizacji powierzchni kredy umieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie modyfikowanej kredy kornickiej różnymi związkami proadhezyjnymi
Evaluation of Kornica chalk surface modification using proadhesive compounds

Typ	Ilość wt/wt	H_i^W	H_i^B	h_i^W	h_i^B	Stopień hydrofo- bizacji N %
		J/g	J/g	J/m ²	J/m ²	
Niemodyfikowana	–	5,40	5,95	0,51	0,56	–
Kwas stearynowy	1	4,90	6,90	0,46	0,66	13,8
	2	4,41	7,45	0,42	0,71	20,1
	3	3,96	8,12	0,38	0,77	26,7
Kwas sorbowy	1	6,02	6,30	0,57	0,60	5,6
	2	6,48	6,52	0,62	0,68	8,7
	3	6,90	6,87	0,66	0,65	13,4
Glikol PG-4000	1	6,00	6,35	0,57	0,60	6,3
	2	6,50	6,60	0,62	0,63	9,8
	3	7,01	6,94	0,67	0,66	14,3
Dodecylosulfonian sodu	1	5,21	6,30	0,50	0,60	5,6
	2	4,97	6,75	0,47	0,64	11,9
	3	4,70	7,25	0,45	0,69	17,9
Chlorek tetrabutylamoniowy	1	4,80	7,12	0,46	0,68	16,4
	2	4,31	7,80	0,41	0,74	23,7
	3	3,85	8,52	0,37	0,81	30,2
Stearynian magnezu	1	4,90	6,98	0,46	0,66	14,8
	2	4,90	7,54	0,41	0,72	21,1
	3	3,92	8,31	0,37	0,79	28,4
Tytanian	1	4,70	7,25	0,45	0,69	17,9
	2	4,15	8,11	0,40	0,77	26,6
	3	3,60	8,96	0,34	0,85	33,6

H_i^W – ciepło zwilżania wodą,

H_i^B – ciepło zwilżania benzenem,

h_i^W, h_i^B – ciepła zwilżania odniesione do powierzchni właściwej.

Modyfikacja powierzchni kredy kwasem stearynowym, chlorkiem tetrabutylamoniowym, stearynianem magnezu oraz tytanianem izostearoilu powoduje wyraźne zmniejszenie ciepła zwilżania powierzchni kredy wodą oraz wyraźne zwiększenie ciepła zwilżania powierzchni benzenem w porównaniu do podobnych wartości dla kredy niemodyfikowanej. Obserwuje się wyraźny efekt zmian wartości tych ciepł od ilości związku proadhezyjnego użytego do modyfikacji powierzchni kredy. Bardzo wyraźny wzrost stopnia hydrofobizacji występuje zwłaszcza po modyfikacji 1 cz. wag. związku proadhezyjnego. Dalsze zwiększenie ilości związku modyfikującego nie powoduje tak skokowych zmian stopnia hydrofobizacji powierzchni kredy. Związki proadhezyjne, jak kwas sorbowy, glikol polioksyetylenowy oraz dodecylosulfonian sodu, powodują jednoczesny wzrost ciepł zwilżania powierzchni kredy wodą i benzenem, przy czym wzrost ciepła zwilżania powierzchni benzenem jest w tym przypadku mniejszy aniżeli

podobny wzrost w przypadku związków proadhezyjnych pierwszej grupy. Związki te w pewnym stopniu powodują wzrost hydrofilności powierzchni ze względu na obecność grup wodorotlenowych w makrocząsteczkach tych związków, ale jednocześnie ze względu na obecność łańcuchów alkilowych przyczyniają się do wzrostu stopnia hydrofobizacji powierzchni kredy. Tym można tłumaczyć niższe wartości stopnia hydrofobizacji powierzchni kredy, które obserwuje się po modyfikacji kwasem sorbowym, glikolem polioksyetylenowym, dodecylosiarczanem sodu. W celu udokumentowania korzystnych efektów modyfikacji powierzchni kredy wykonano badania aplikacyjne modyfikowanych kred w układzie z kauczukiem butadienowo-styrenowym Ker 1500.

W tabeli 3. przedstawiono wyniki badań fizykomechanicznych wulkanizatów gumowych napełnionych niemodyfikowaną lub modyfikowaną kredą.

Tabela 3. Właściwości fizykomechaniczne wulkanizatów z kauczuku butadienowo-styrenowego napełnionych niemodyfikowaną i modyfikowanymi kredami kornickimi (do modyfikacji użyto 2 cz. wag. związków proadhezyjnych)

Physico-mechanical properties of rubber Ker-1500 vulcanizates filled with unmodified and modified Kornica chalk (for modification used 2 wt/wt proadhesive compounds)

Rodzaj kredy	Optymalny czas wulkanizacji min	H °Sh	M-300 MPa	E_r %	E_t %	R_c MPa
Niemodyfikowana	50	55	1,5	800	34	4,2
Modyfikowana kwasem stearynowym	50	60	2,4	900	30	8,6
Poliglikolem PG-4000	50	58	1,7	1040	36	5,1
Dodecylosulfonianem sodu	48	56	1,9	1000	32	5,7
Chlorkiem tetra-butyloamoniowym	50	60	2,7	800	28	9,2
Silanem A-189	45	58	1,7	900	36	5,6
Tytaniamem KR TTS	40	60	4,1	800	22	10,5

W tabeli 3. podkreślono wpływ modyfikacji kredy wtedy, gdy użyto 2 cz. wag. związków proadhezyjnych, przede wszystkim na wartości modułów oraz wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatorów gumowych. Jak można się zorientować, użyty do modyfikacji chlorek tetrabutylamoniowy oraz tytanian KRTTS (w ilości 2 cz. wag.) wpływają na wzrost wytrzymałości wulkanizatów na rozciąganie, zwiększając go o około 100% w stosunku do wulkanizatu napełnionego niemodyfikowaną kredą. Moduły, zwłaszcza wówczas, gdy zastosowano tytanian, wzrastają w jeszcze większym stopniu.

4. PODSUMOWANIE

W wyniku badań opracowano sposób chemicznej modyfikacji powierzchni kredy ze złoża w Kornicy. Uzyskano równomierne pokrycie cząstek kredy środkami proadhezyjnymi przy minimalnym koniecznym zwilżeniu powierzchni podczas modyfikacji.

Badania aplikacyjne modyfikowanej kredy w mieszankach z kauczukiem butadienowo-styrenowym wykazały pozytywny wpływ modyfikacji na parametry wytrzymałościowe wulkanizatorów. Szczególny wpływ na poprawę wytrzymałości wulkanizatorów ma kreda modyfikowana tytanianem izostearolu w ilości 2 cz. wag. na 100 cz. wag. kredy.

LITERATURA

- DOMKA L. (1979), *Wpływ warunków doświadczalnych na własności fizykochemiczne węgla wapniowego strącanego*, Poznań, Wyd. Nauk. UAM.
- DOMKA L., KRYSZTAFKIEWICZ A., KRYSZTAFKIEWICZ W. (1982), *Urządzenie do powierzchniowej modyfikacji materiałów proszkowych*, Pat. PRL 119 358.
- DOMKA L., MARCINIEC B., KRYSZTAFKIEWICZ A. (1983), *Sposób modyfikacji powierzchniowej materiałów proszkowych*, Pat.PRL 115 671.
- DOMKA L. (1993), *Surface Modified Precipitated Calcium Carbonates at a High Degree of Dispersion*, *Colloid Polym. Sci.* **271**, s. 1091.
- DOMKA L. i in. (1990), *Sposób produkcji uszlachetnionej kredy technicznej metodą moką i kredy naturalnej i układ urządzeń do wykonywania tego sposobu*, Pat. PRL 149 192.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., WIECZOREK W., DOMKA L. (1981), *Zastosowanie mikroskopii elektronicznej w badaniach napelnaczy krzemionkowych*, *Polimery* **26**, s. 175.
- Norma Indyjska (1961), *Metoda oznaczania punktu spływania powierzchni kredy*, IZN-1958.
- ZIELENKIEWICZ W., KUSEK T. (1966), *Oznaczanie ciepła zwilżania materiałów proszkowych*, *Przemysł Chemiczny* **45**, s. 247.

Domka L., (1994), *Modified chalk from the Kornica deposit as a filler for elastomers*, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **28**, 187–193 (Polish text)

A possibility of employing chalk from the Kornica deposit as a filler butadiene-styrene rubber has been studied. Basic chemical and physico-chemical analyses of the chalk were performed. In order to upgrade purity and physico-chemical parameters, the chalk was subject to washing in a three-drum washmill equipped with a screen and to a three-stage granulometric classification. Chalk samples were modified with various proadhesive compounds and isostearoil titanate was found to be the most efficient modifier. The chalk modified with isostearoil titanate contributes to obtaining the highest strength parameters of rubber vulcanizates.